

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-273652

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

(51)Int.CI.

H01M 2/16

H01M 6/16

(21)Application number : 07-073774

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.03.1995

(72)Inventor : AKUTSU MITSUO  
KUBOTA NAOHIRO  
TOMINAGA NOBUHIDE  
MASHITA NOBUYA  
OYA KEIJI

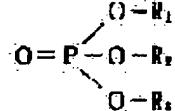
## (54) NONAQUEOUS BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: TO provide a nonaqueous battery which is excellent in impregnating ability of electrolyte and has large battery capacity and on which characteristic dispersion is not caused by forming a separator of the nonaqueous battery out of thermoplastic resin by blending a specific phosphoric ester compound.

CONSTITUTION: A construction material of a separator constituting a nonaqueous battery is formed of thermoplastic resin containing at least one kind of compound expressed by a formula by 0.01 to 5 wt%. In the formula, R1, R2 and R3 respectively and independently represent an alkyl group or an alkenyl group having the carbon atom number of 8 to 30.

Trioctylphosphate, tridecylphosphate and trilaurilphosphate or the like are cited as a compound of the formula. High density polyethylene, low density polyethylene and straight chain low density polyethylene or the like are cited as thermoplastic resin to be used to manufacture the separator. A high quality nonaqueous battery can be stably manufactured by using this separator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(1) 제161446호(1995. 10. 19)

(2) 公開特許公報(A)

(3) 特許出願番号

特開平8-273652

出願公開日 平成8年10月19日

(51) Inv. CL  
H01M 2/18  
H01H 2/16

成明 1.7 特許出願番号

PT  
H01M 2/18  
H01H 2/16特許表示番号  
P  
Z

請求項 6(竹内・他3名の請求) 全 6 項

(21) 出願番号 特願平7-75974  
(22) 出願日 下北7年(1995)3月30日(31) 受理人 住田和也  
旭化成工業株式会社  
東京都葛飾区東堀川7丁目2番35号  
(32) 受取人 竹内 亮介  
株式会社  
1. 竹内亮介  
2. 竹内和也  
3. 竹内和也  
4. 竹内和也  
5. 竹内和也  
(33) 代理人 伊勢  
株式会社  
1. 伊勢  
2. 伊勢  
3. 伊勢  
4. 伊勢  
(34) 代理人 斎藤 修  
5. 斎藤修

最外周に於く

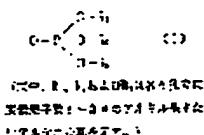
(4) 〔実用の意象〕 非水電池

## ④【要約】

【目的】 電解液の含浸性に優れ、電池容量が大きく、しかも、特性にバラツキのない非水電池を提供すること。

【構成】 本発明の非水電池は、構成要素として、少なくとも正極、負極、セパレーターおよび非水電解液を有する非水電池であって、該セパレーターが下記(化1)の一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を0.01~5重量%含有する熱可塑性樹脂から形成されたことを特徴とする。

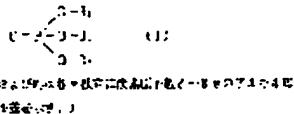
## 【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】構成要素として、少なくとも正極、負極、セパレーターおよび非水電解液を有する非水電池であって、該セパレーターが下記【化1】の一般式(I)

【化1】



（著者、氏、姓によつては、日本に於ける最も多くて最もよくてのアーティス

トナムアルケルセパレーター）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電池、詳しくは、セパレーターに対する非水電解液の含浸性が優れ、電池容量が大きく、かつ、電池電圧の大きい非水電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、一次電池および二次電池は小型、高容量化が望まれており、正、負極物質、電解液、電池構造等の種々の観点から小型、高容量化のための検討が行われている。

【0003】このような電池の小型、高容量化を達成するためにはセパレーターの選択も重要であり、電池に対するセパレーターの体積はセパレーターの厚さに比例するため、セパレーターの厚さをできるだけ薄くすることが望まれる。

【0004】従来セパレーターとして用いられていた紙、織布、ガラスマット等は強度、短絡防止等の問題から一定以上の厚さが必要であり、電池の小型化を達成する上で大きな障壁となっていた。

【0005】このため、セパレーターとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂製の不織布や多孔膜を用いることが提案されている。セパレーターの材質を熱可塑性樹脂とすることにより強度および短絡防止効果が大きくなり、セパレーターの厚さを薄くしても充分に実用に耐えうる特性を有しているため、電池の小型化のためには必須の存在となっている。

【0006】しかしながら、熱可塑性樹脂製のセパレーターには電解液の含浸性に劣る欠点があり、特に、高電圧に耐える特性を有しているエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル化合物、マークチロラクトン等の環状エステル化合物等を溶媒とした電解液を用いた場合にこの欠点が顕著に現れるため、電解液の含浸工程が複雑になるという製造工程上の問題があるばかりでなく、電解液の含浸不良による電池性能のバラツキ等の問題もあった。

で表される化合物の少なくとも一種を0.01~5重量%含有する熱可塑性樹脂から形成されたことを特徴とする非水電池。

【0007】このため、電解液に界面活性剤を添加して電解液のセパレーターに対するヌレ性を改善しようとする試みもなされているが、この場合には電池性能に与える悪影響が大きく、実用上は満足できるものではなかった。このため、特開平2-244565号公報では、このような悪影響を及ぼさない添加剤として、有機ホスフエート、有機ホスファイトまたは有機ホスホネート化合物から選ばれた含リン化合物を電解液に添加することが提案されているが、このような含リン化合物を電解液に添加した場合のヌレ性の改善効果は未だ不十分であった。しかも、含リン化合物を多量に添加した場合には、電解液の特性に悪影響を及ぼすばかりでなく、含リン化合物がセパレーター表面に堆積して空隙を閉塞してしまう場合すらあり、電池性能にバラツキが大きく実用上は満足しえるものではなかった。

【0008】このため、熱可塑性樹脂製セパレーターを用いた場合に、電池の特性に悪影響を及ぼすことなく電解液の含浸性を改善することが強く望まれていた。

【0009】従って、本発明の目的は、電解液の含浸性に優れ、電池容量が大きく、しかも、特性にバラツキのない非水電池を提供することにある。

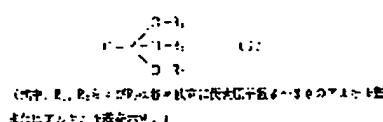
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を重ねた結果、特定の化合物を含有せしめた熱可塑性樹脂から形成されたセパレーターを用いることによって、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0011】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、構成要素として、少なくとも正極、負極、セパレーターおよび非水電解液を有する非水電池であって、該セパレーターが下記【化2】（前記【化1】と同じ）の一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を0.01~5重量%含有する熱可塑性樹脂から形成されたことを特徴とする非水電池を提供するものである。

【0012】

【化2】



【0013】以下、本発明の非水電池について詳述する。

【0014】本発明に用いられる上記一般式(I)で表される化合物(以下、「化合物(I)」と称す)において、式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される炭素原子数8~30のアルキル基またはアルケニル基としては、例えば、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ラウリル、ミリスチル、パルミチル、ステアリル、イソステアリル、ドコシル、ベニル、トリアコントル、デセニル、オレイル等の直鎖または分岐のアルキル基およびアルケニル基があげられる。

【0015】従って、上記化合物(I)としては、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリパルミチルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリベニルホスフェート、オクチルジステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェート等があげられ、これらの化合物は、1種または2種以上で用いられる。

【0016】上記化合物(I)の含有量は、セパレーターを構成する熱可塑性樹脂中、0.01~5重量%、好ましくは0.05~5重量%、更に好ましくは0.2~3重量%である。上記含有量が0.01重量%未満では、添加による効果がほとんど認められず、また、5重量%を超えると含有量に見合うだけの効果の向上が認められず無駄であるばかりでなく、熱可塑性樹脂セパレーターの強度の低下などの物性の低下を引き起す。

【0017】本発明の構成要素の一つであるセパレーターは、上記化合物(I)の少なくとも一種を上記の含有量の範囲で含有する熱可塑性樹脂から形成されたものである。上記セパレーターは、上記化合物(I)を上記熱可塑性樹脂に配合することにより製造でき、その他、例えば、水溶性物質を含有する熱可塑性樹脂から製膜し、次いで水洗して水溶性物質を除去して微多孔膜とする方法、熱可塑性樹脂から紡糸した後不織布とする方法等の常法によって製造することができる。

【0018】上記セパレーターの製造に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペテン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリジメチルシリコキ

サン等およびこれらの混合物があげられ、特に、ポリオレフィンが成形加工性、耐薬品性、機械的強度などの観点から好ましい。

【0019】また、上記セパレーターは、短絡による発熱による電池内部の噴出または爆発を防止するために、低融点熱可塑性樹脂製膜と高融点熱可塑性樹脂製膜あるいは不織布とを積層させたものなどの複層構造であってもよく、この場合には、前記化合物(I)は、複数の熱可塑性樹脂層の少なくとも一層に配合される。

【0020】本発明の非水電池におけるその他の構成要素、即ち正極、負極、非水電解液等については特に制限を受けず、従来、非水電池に用いられている種々の材料をそのまま使用することができる。

【0021】上記正極に使用される正極活性物質としては、例えば、TE<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>、V<sub>2</sub>、Mn等があげられる。

また、上記負極に使用される負極活性物質としては、例えば、リチウム、リチウム合金、炭素電極材料、導電性ポリマー等があげられる。また、上記非水電解液に使用される電解質としては、例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、N<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>等があげられ、また、該非水電解液に用いられる溶媒としては、エーテル化合物、ケトン化合物、ニトリル化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホラン化合物等があげられ、具体的には、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アノニール、モノグライム、4-メチル-2-ペンタノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレニトリル、ベンジニトリル、1,2-ジクロロエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、アーブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、メチルフルメート、ジメチルホルムアミド、ジメチルチオホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられ、また、これらの複数の混合物であってもよい。

【0022】本発明の非水電池は、一次または二次電池として使用することができ、また、その形状には特に制限を受けず、偏平型(ボタン型)、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は下記の実施例によって制限されるものではない。

【0024】実施例1

BET比表面積11m<sup>2</sup>/g、真密度2.13g/cm<sup>3</sup>のニードルコーカスをボールミルで平均粒径10μmに粉碎し、この粉末1重量部およびポリアクリロニトリルの4%ジメルホルムアミド溶液1重量部を混合した後、厚さ10μmの鋼箔の両面に75μmの膜厚に製膜することにより負極を製造した。

【0025】また、LiClO<sub>4</sub>をボールミルで平均粒径3μmに粉碎した後、この粉末1重量部に対し、グラファイト0.05重量部、アセチレンブラック0.05重量部、ポリフッ化ビニリデンの2%ジメチルホルムアミド溶液1重量部を混合し、厚さ15μmのアルミ箔の両面に100μmの膜厚に製膜することにより正極を製造した。

【0026】トリステアリルホスフェートを1重量%配合したポリプロピレンから製造された不織布(厚さ150μm、糸径3μm)をセパレーターとし、前記の正極および負極を用いて円筒型の電池を組み立てた。尚、電解液としては1M濃度の過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を用いて、常圧含浸法により注入した。

ポネート溶液を用いて、常圧含浸法により注入した。

【0027】この電池100個を用い、1A、4.2Vの定電流/定電圧モードで5時間充電した後、1A定電流で2.7Vまで放電したときの放電容量を下記(表1)に示す。また、平均値より20%以上放電容量の少ない電池の個数をバラツキとして示した。

【0028】実施例2~9

前記化合物(1)の種類および配合量を下記(表1)に示したように変更する他は実施例1と同様にして電池を作成し、評価を行った。

【0029】比較例1~3

前記化合物(1)を配合しないセパレーターを用いた場合(比較例1)、前記化合物(1)を電解液に添加した場合(比較例2および3)についても、実施例1と同様にして電池を作成し、評価を行った。

【0030】

【表1】

	正極(1)	負極(2)	電解液 容量 (mAh)	バッテリ 数(個)
実施例1	トリスティアリルホスフェート	1	1.9	0
実施例2	トリスティアリルホスフェート	2.1	1.9	0
実施例3	トリスティアリルホスフェート	2.2	1.9	0
実施例4	トリスティアリルホスフェート	2.3	1.9	0
実施例5	トリスティアリルホスフェート	2.5	1.9	0
実施例6	トリスティアリルホスフェート	2.6	1.9	0
実施例7	トリスティアリルホスフェート	2.7	1.9	0
実施例8	トリスティアリルホスフェート	2.8	1.9	0
実施例9	トリスティアリルホスフェート	2.9	1.9	0
実施例10	トリスティアリルホスフェート	3.0	1.9	0
実施例11	トリスティアリルホスフェート	3.1	1.9	0
実施例12	トリスティアリルホスフェート	3.2	1.9	0
実施例13	トリスティアリルホスフェート	3.3	1.9	0
実施例14	トリスティアリルホスフェート	3.4	1.9	0
実施例15	トリスティアリルホスフェート	3.5	1.9	0
実施例16	トリスティアリルホスフェート	3.6	1.9	0
実施例17	トリスティアリルホスフェート	3.7	1.9	0
実施例18	トリスティアリルホスフェート	3.8	1.9	0
実施例19	トリスティアリルホスフェート	3.9	1.9	0
実施例20	トリスティアリルホスフェート	4.0	1.9	0

【0031】実施例10

二酸化マンガン粉末90重量部、グラファイト5重量部、ポリテトラフルオロエチレン5重量部を混練し、この正極結合剤を端部にリードタブとしてニッケル板がスボット溶接してある250メッシュのステンレス網上に塗布し、厚さ0.5mmの正極シートを製造した。

【0032】厚さ0.2mmのリチウム箔にリードタブとしてステンレス網を圧着して負極を製造した。

【0033】トリステアリルホスフェートを1重量%配合したポリエチレンから製造された微多孔膜(厚さ50μm、平均孔径0.4μm)をセパレーターとし、上記の正極および負極を用いて、円筒型の電池を組み立てた。尚、電解液としては1M濃度の過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を用いて、常圧含浸法により注入した。

【0034】この電池100個を用い、1A定電流で1.5Vまで放電したときの放電容量を下記(表2)に示す。また、平均値より20%以上放電容量の少ない電池の個数をバラツキとして示した。

【0035】実施例11~13

前記化合物(1)の種類を下記(表2)に示すように変更する他は実施例10と同様にして電池を作成し、評価を行った。

【0036】比較例4~5

前記化合物(1)を配合しないセパレーターを用いた場合(比較例4)、前記化合物(1)を電解液に添加した場合(比較例5)についても、実施例10と同様にして電池を作成し、評価を行った。

【0037】

【表2】

合計物 (I)	電池容量 容量%	電池容量 容量%	バラツキ
実施例1 トリアクチルセスキオール	4.7	4.6	2
実施例2 トリアクチルスルホン	4.7	4.6	1
実施例3 トライエチルホスホマー	4.7	4.6	3
比較例1 なし	4.7	4.6	3
比較例2 トリエチルホスホマー	4.5	4.4	3

【0038】上記(表1)および(表2)に示した結果から以下のことが明らかである。前記化合物(I)を含有する熱可塑性樹脂から形成されたセパレーターを用いた場合(実施例1~13)には、電池容量が大きく、また、性能のバラツキもほとんど認められない。これに対し、前記化合物(I)を配合しない場合(比較例1および4)には、電池容量が著しく小さく、また、前記化合物(I)を電解液に配合した場合(比較例2, 3および5)には、電池容量は改善されるものの、性能のバラツ

キが大きく、高品質の非水電池を安定的に製造することができない。

【0039】

【発明の効果】本発明の非水電池は、特定のリン酸エステル化合物を配合した熱可塑性樹脂から形成されたセパレーターを用いたもので、電解液の含浸性に優れ、電池容量が大きく、しかも、特性にバラツキのないものである。

フロントページの続き

①発明者 真下 伸弥  
埼玉県浦和市白幡五丁目2番1号 旭電化  
工業株式会社内

②発明者 大矢 桂二  
埼玉県浦和市白幡五丁目2番1号 旭電化  
工業株式会社内